

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-220761

(43)Date of publication of application : 18.08.1995

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 2/16

(21)Application number : 06-217129

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 12.09.1994

(72)Inventor : MORIGAKI KENICHI
KABUTO NORIKO
HARAGUCHI KAZUNORI

(30)Priority

Priority number : 05277829
05306383Priority date : 07.10.1993
07.12.1993

Priority country : JP

JP

(54) ORGANIC ELECTROLYTE LITHIUM SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE OF
SEPARATOR IN THIS BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent an internal short-circuit in dendrite-shaped lithium deposited in a lithium negative electrode at charge time by charging a fine hole of a separator with an ion conduction gel electrolyte.

CONSTITUTION: A microporous polyethylene film 1 is processed by a nonionic surface active agent to give a hydrophilic property, and a mixed fluid of organic electrolyte and ultraviolet hardening resin is applied to this film to impregnate it with the mixed fluid. Next by ultraviolet irradiation, an ion conductive gel electrolyte layer 2 is formed in this film. Here by deforming the film by heat at the time of ultraviolet irradiation to prevent a hole from being crushed, in order to improve a mold releasing property, a glass plate surface coated with a fluororesin is closely attached to the film. An ultraviolet ray is applied after preventing an influence by oxygen and heat. Thus in both surfaces of the polyethylene film 1, the ion conductive gel electrolyte layer 2 is integrally formed. In this way, an internal fine short-circuit, generated by inserting dendrite to the hole of a separator, can be prevented, and a cycle characteristic can be improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.11.1997

[Date of sending the examiner's decision of] 03.07.2001

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3279091

[Date of registration] 22.02.2002

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection] 2001-13547

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection] 02.08.2001

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The organic electrolytic-solution lithium secondary battery which is a lithium secondary battery which sealed the negative electrode which uses a lithium or a lithium alloy as an active material, the positive electrode which uses a metallic oxide as an active material, the organic electrolytic solution, and a separator in the cell container, and is the ion conductivity matter with which said separator made the porosity thin film the frame.

[Claim 2] Said separator is an organic electrolytic-solution lithium secondary battery which it is the lithium secondary battery which sealed the negative electrode which uses a lithium or a lithium alloy as an active material, the positive electrode which uses a metallic oxide as an active material, the organic electrolytic solution, and the separator made of olefin system porosity resin in the cell container, an ion conductivity gel electrolyte enters into some or all of a hole of a porosity resin thin film, and a porosity resin thin film and an ion conductivity gel electrolyte layer unify.

[Claim 3] The organic electrolytic-solution lithium secondary battery according to claim 2 with which an ion conductivity gel electrolyte consists of 50 · 80% of the weight of the

organic electrolytic solution, and 20 · 50% of the weight of ultraviolet-rays hardening resin.

[Claim 4] The organic electrolytic-solution lithium secondary battery characterized by providing the separator which made the negative electrode which uses a lithium or a lithium alloy as an active material, the positive electrode which uses a metallic oxide as an active material, and the separator base material which consists of a porosity resin thin film processed with the surface active agent and the ion conductivity gel electrolyte containing lithium salt unify, and the organic electrolytic solution.

[Claim 5] The organic electrolytic-solution lithium secondary battery according to claim 4 with which an ion conductivity gel electrolyte consists of 50 · 80% of the weight of the organic electrolytic solution, and 20 · 50% of the weight of ultraviolet-rays hardening resin.

[Claim 6] It is the organic electrolytic-solution lithium secondary battery with which it is the lithium secondary battery which sealed the negative electrode which uses a lithium or a lithium alloy as an active material, the positive electrode which uses a metallic oxide as an active material, the organic electrolytic solution, and the separator made of olefin system porosity resin in the cell container, and the field

which said separator has the two-layer structure of a porosity resin layer and an ion conductivity gel electrolyte layer, and touches the negative electrode of a separator consists of an ion conductivity gel electrolyte layer.

[Claim 7] The organic electrolytic-solution lithium secondary battery according to claim 6 with which an ion conductivity gel electrolyte consists of 50 - 80% of the weight of the organic electrolytic solution, and 20 - 50% of the weight of ultraviolet-rays hardening resin.

[Claim 8] The mixed liquor of the resin in which a polymerization is possible, and the organic electrolytic solution containing lithium salt is sunk in or applied to the microporous separator base material processed with the surfactant by ultraviolet rays. By irradiating ultraviolet rays through the process which fills up the hole of a separator base material with said mixed liquor, and the glass plate which coated the contact surface with said mixed liquor with the fluororesin, and stiffening said resin The manufacturing method of the separator for organic electrolytic-solution lithium secondary batteries characterized by including the process which makes a separator base material and an ion conductivity gel electrolyte unify.

[Claim 9] The manufacturing method of the separator for organic electrolytic-solution lithium secondary

batteries which applies the solution which consists of the organic electrolytic solution and ultraviolet-rays hardening resin, forms a thin film layer, hardens ultraviolet-rays hardening resin by subsequently irradiating ultraviolet rays, and unites an organic electrolytic-solution gel layer with a separator, or is made into the two-layer structure with a separator after performing a plasma exposure in the ambient atmosphere which contains the oxygen of a minute amount in the separator made of porosity resin of an olefin system and oxidizing the front face of a separator.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the separator of this cell in detail about the organic electrolytic-solution lithium secondary battery which uses a lithium or a lithium alloy as a negative-electrode active material.

[0002]

[Description of the Prior Art] A lithium or a lithium alloy is used as a negative-electrode active material, the lithium secondary battery using the organic electrolytic solution has a high energy density compared with the rechargeable battery of a water-solution

system, and since the low-temperature property is excellent, attention is attracted.

[0003] However, there is a trouble that the charge-and-discharge effectiveness of a lithium negative electrode is bad, by that the activity lithium which deposits on a negative electrode by charge reacts with the organic solvent which is the electrolytic solution, and the thing (R. Selim and Bro, J.Electrochem.Soc, 121, 1457 (1974), etc.) which the lithium which an insulating layer is formed and does not have electronic conduction nature generates in order that the depositing lithium may grow in the shape of a dendrite and may react with a solvent. Moreover, the lithium which grew in the shape of a dendrite penetrates a separator, there is a trouble of generating the internal short circuit of a cell, and enough lithium secondary batteries are not obtained practical.

[0004] Generating of a dendrite-like lithium has a charging current consistency and correlation, from it being easy to generate a dendrite-like lithium, if a charging current consistency is large, generally, with the lithium secondary battery, in order to make a charging current consistency small, plate area is enlarged, a thin plate and a thin separator are wound around a curled form, and the cell configuration is performed. However, since the plate front face is not smooth, localization of a

reaction may take place, and a dendrite-like lithium may be generated. The dendrite-like lithium generated in such a lithium negative electrode penetrates the detailed hole of a porosity separator with a thin film, and will be in an internal short circuit condition. Therefore, the engine performance of a cell is not only spoiled, but when the worst, it may result in generation of heat and ignition.

[0005] In order to solve this problem, covering with the insulating member of the same thickness as that thickness the edge of the positive electrode which makes width of face of a positive electrode larger than the width of face of a lithium negative electrode at JP,3-129678,A, and meets the edge of a negative electrode as a means to prevent the short circuit from the edge of a plate is proposed. Moreover, being insolubility and carrying out the seal of the perimeter of a positive electrode to the electrolytic solution by the matter of electric insulation is indicated by JP,4-51473,A.

[0006] since [however, / that a production process becomes complicated by using the above-mentioned technique, that the restoration capacity of an active material becomes small, and since amelioration of the adhesion reinforcement of the periphery of a positive-electrode plate is still more inadequate] -- the positive electrode in a charge-and-discharge cycle -- there are troubles, like the internal

short circuit by omission of a mixture cannot be prevented, and neither has resulted in sufficient amelioration.

[0007] furthermore -- JP,1-319250,A -- a positive electrode -- a mixture -- in order to prevent that a particle penetrates a separator, applying ionic permeability macromolecules, such as polyacrylamide, to a separator is indicated. However, if it is easy to dissolve in the organic electrolytic solution and a macromolecule layer is formed in nectar, polyacrylamide etc. will serve as high resistance and will have an adverse effect on a cell property. Moreover, in the cell of a configuration of winding a group of electrode around JP,2-162651,A, really forming a solid-state polyelectrolyte film on a plate for the purpose of reducing the defect at the time of a configuration is indicated. However, there is a problem in respect of reactivity with the lithium and lithium alloy which are the active material of a solid-state polyelectrolyte film, a mechanical strength, etc. Although using for a U.S. Pat. No. 5,281,491 number official report as a separator the multilayer micro porous film with which physical properties differ is indicated, it becomes complicated on a cell configuration and a process.

[0008] On the other hand, in a polymer electrolyte, ion conductivity can be improved now by leaps and bounds by considering as the gel electrolyte which made the organic electrolytic solution

contain as a plasticizer as indicated by JP,2-291673,A etc., for example.

[0009] Moreover, in order to reinforce the mechanical strength of a polymer electrolyte, compound-izing a polymer electrolyte and a separator is also known. (For example, JP,4-36959,A, an announcement patent official report common No. 500880 [five to] official report, etc.)

However, since a "crevice" is generated in an interface when [which the interface of a polymer electrolyte does not fully join to forward and a negative electrode] a polymer electrolyte is used, and expansion contraction of forward and a negative-electrode plate occurs especially by charge and discharge, there is a problem that a smooth charge-and-discharge reaction does not advance.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Thus, it has various troubles also in the above-mentioned technique, and although it can be prevented that it will be in an internal short circuit condition by the dendrite, it has not resulted [from the point that using by the ion conductivity gel electrolyte layer independent has a weak mechanical strength, and it is inadequate etc.] in utilization. [of dependability or the ion conductivity in low temperature]

[0011] This invention solves such a trouble and it prevents the dendrite-like

lithium generated in a lithium negative electrode penetrating a separator, and a cell being in an internal short circuit condition, and it is safe and aims at offering a reliable rechargeable battery. [0012]

[Means for Solving the Problem] In order to solve these technical problems, the organic electrolytic solution lithium secondary battery of this invention unites the olefin system porosity resin film and an ion conductivity gel electrolyte with a separator especially using the ion conductivity matter which made the porosity thin film the frame in the cell which sealed the negative electrode which uses a lithium or a lithium alloy as an active material, the positive electrode which uses a metallic oxide as an active material, the organic electrolytic solution, and a separator in the cell container. A separator is the two-layer structure of a porosity resin layer and an ion conductivity gel electrolyte layer, and may use as an ion conductivity gel electrolyte layer the field which touches the negative electrode of a separator.

[0013] moreover, the micro of the separator base material which processes with a surfactant and has a hydrophilic property -- a porous hole is buried with an ion conductivity gel electrolyte, and it may be unified.

[0014] Moreover, the manufacturing method of the separator of this invention sinks in or applies the mixed liquor of the

resin in which a polymerization is possible, and the organic electrolytic solution containing lithium salt to the separator base material processed with the surfactant by ultraviolet rays. By irradiating ultraviolet rays through the process which fills up the hole of a separator base material with said mixed liquor, and the glass plate which coated the contact surface with said mixed liquor with the fluororesin, and stiffening said resin It is characterized by including the process which makes a separator base material and an ion conductivity gel solid electrolyte unify.

[0015] The thing of structure which has an acrylate radical as a resin ingredient for gelation at the end of the polyethylene oxide frame which expands or is hard to dissolve in the organic electrolytic solution, and a polyolefine frame is desirable. Impregnation or the thin separator with which it applied, ultraviolet rays were irradiated, and the separator base material and the ion conductivity gel electrolyte layer unified resin a polymerization and by making it harden can be obtained at homogeneity to the hydrophilic separator base material which processed with the surfactant the solution which mixed the monomer and oligomer in which a polymerization is possible, a photopolymerization initiator, and the organic electrolytic solution by ultraviolet rays.

[0016] In order to form a film 100

micrometers or less with ultraviolet-rays hardening resin, it is important to remove thermal effect so that the hole of the separator base material of removing the effect of the oxygen which acts as polymerization inhibitor, and the product made of thermoplastics, such as polyethylene, may deform with the heat at the time of UV irradiation and may not be blockaded. Therefore, it is good to irradiate ultraviolet rays through the glass plate which coated the contact surface with liquid with the fluoro-resin, and to stiffen resin.

[0017] When the hydrophobic separator base material which is not processed with a surfactant is used, since a separator base material crawls an ion conductivity gel electrolytic solution, impregnation cannot fully be carried out to a hole, but when the wettability good hydrophilic separator base material processed with the surfactant is used, an ion conductivity gel electrolytic solution can enter into the hole of a separator base material, can be thoroughly filled up with a hole, and can cover both sides of a separator base material further.

[0018]

[Function] Since the internal short circuit by a lithium dendrite penetrating the hole of a separator and reaching a positive electrode by filling up with the detailed hole of a separator base material with an ion conductivity gel electrolyte, and using the unified thin separator can

be prevented, it becomes possible to offer the lithium secondary battery excellent in safety and dependability.

[0019]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained, referring to drawing.

[0020] As a separator base material, the microporous polyethylene film (Celgard, K878) with 0.27 micrometers of apertures, a% [of void contents] of 60, and a thickness of 20-22 micrometers was used.

[0021] On the other hand, what mixed the organic electrolytic solution and ultraviolet-rays hardening resin by the weight ratio 80:20 is used for an ion conductivity gel electrolyte layer. The organic electrolytic solution dissolves lithium perchlorate LiClO_4 in the mixed solvent which mixed propylene carbonate and ethylene carbonate at a rate of a volume ratio 50:50 one mol / dm^3 as an electrolyte. the monomer which ultraviolet-rays hardening resin makes a frame the oligomer of an aliphatic series polyether system, and polyethylene oxide, and has an acrylate radical to ends -- the rate of the weight ratio 50:50 -- mixing -- further -- a photopolymerization initiator -- 1.0wt(s)% -- it adds. And after processing the above-mentioned polyethylene film by the polyethylene glycol alkyl ether of the Nonion system surface active agent and giving a hydrophilic property enough, it applied and impregnation of the aforementioned

mixed liquor was carried out to this film so that it might be set to 2 cm 2.5microl. /. Next, although ultraviolet rays are made to irradiate and an ion conductivity gel electrolyte layer is made to form, in case a thin ultraviolet-rays hardening resin coat is formed, oxygen acts as polymerization inhibitor. Moreover, a film deforms with the heat by UV irradiation, and there are troubles, like a hole is crushed. Then, ultraviolet rays were irradiated, after sticking the glass plate which coated the contact surface with liquid with the fluoro-resin in order to improve a mold-release characteristic on the film which carried out impregnation and preventing the effect of oxygen and heat. Thus, the ion conductivity gel electrolyte 2 was made to unite with both sides of a polyethylene film 1, as shown in drawing 1.

[0022] And the separator with a thickness of 40 micrometers it is thin from a polyethylene film and the ion conductivity electrolyte layer which closed the hole was created. This separator is set to a.

[0023] Moreover, the fine porous membrane separator (Celgard, 2400) of 38% of void contents which have the ellipse hole of the thickness of 25 micrometers made from polypropylene, the major axis of 0.125 micrometers, and 0.05 micrometers of minor axes is used as a separator base material. By processing this for 5 minutes using plasma

irradiation equipment (the product made from a Japanese vacuum, EP4759) under an air ambient atmosphere with a degree of vacuum of 200Pa or less, the separator was oxidized and it improved lyophilic.

And this separator base material and said ion conductivity gel electrolyte were made to unify like Separator a, and the separator with a thickness of 45 micrometers was created. This separator is set to b.

[0024] Moreover, using the thickness of 25 micrometers made from polyethylene, the 0.03 micrometers of the maximum apertures, and the fine porous membrane separator (Tonen Chemical make) of 38% of void contents as a separator base material, by carrying out plasma exposure processing by the same approach as Separator b, the separator front face was oxidized and it improved lyophilic. And as shown in drawing 2, the gel electrolyte layer was prepared only in one side of a separator, ultraviolet curing processing was performed, and the two-layer structure of a separator and an ion conductivity gel electrolyte was formed. The thickness of the separator in which this gel electrolyte layer was formed was about 30 micrometers. This separator is set to c.

[0025] Next, the separator using only microporous polyethylene as an example of a comparison is set to d. Next, coin mold lithium secondary batteries A, B, C, and D like drawing 3 were constituted

using respectively the separators a, b, and c by above-mentioned this invention, and the separator d of the example of a comparison, and the engine performance was compared.

[0026] In drawing 3, 3 is a positive electrode, mixes the polytetrafluoroethylene resin of the manganese dioxide of positive active material, the carbon of electric conduction material, and a binder calcinated at 400 degrees C at a rate of the weight ratio 90:5:5, and casts it to a disk with a diameter of 14.2mm. 4 is a case made from stainless steel, and 5 is a separator. As for the metal lithium of a negative electrode active material, and 7, 6 is [the obturation plate made from stainless steel and 8] the gaskets made from polypropylene. The electrolytic solution dissolves lithium perchlorate in the mixed solvent which mixed propylene carbonate and 1 and 2-dimethoxyethane at a rate of a volume ratio 50:50 one mol / dm³.

[0027] About the above-mentioned cells A, B, C, and D, 1.8mA of charging currents, and quantity of electricity the constant current and the constant charge and discharge test of quantity of electricity 5.4mAh (upper limit electrical-potential-difference 3.8V, minimum electrical-potential-difference 2.0V) were performed, and the result was shown in drawing 4.

[0028] The cells A, B, and C of this

invention are all understood that a charge-and-discharge cycle property is better than the cell D of the example of a comparison. Since the hole of a separator base material was thoroughly buried to homogeneity with the ion conductivity gel electrolyte by using the wettability good lyophilic separator base material especially processed with the surfactant, the internal very small short circuit by a dendrite penetrating the hole of a separator can be prevented, and it is thought that the cycle property of Cell A became the best.

[0029] Moreover, also in Cells B and C, since the cycle property was greatly improved from Cell D, degradation of the cell by the internal very small short circuit was able to be prevented by filling up the hole of a separator base material with an ion conductivity gel electrolyte by plasma exposure.

[0030] Next, the rate of a compounding ratio of the organic electrolytic solution of a gel electrolyte and ultraviolet-rays hardening resin which were used for this example was changed, and the result of having measured 25-degree C ionic conductivity was shown in drawing 5. However, at 85 % of the weight or more of organic electrolytic solution ratios, hardening of a gel electrolyte was not fully completed. If the ionic conductivity of a gel electrolyte is governed by the electrolytic solution ratio and an electrolytic solution ratio falls, as shown

also in drawing, since conductivity will fall rapidly, an electrolytic-solution ratio has 50 desirable % of the weight or more, and its 80 or less % of the weight is desirable as a gel electrolyte which has a mechanical strength. Moreover, although viscosity is influenced by the mixed ratio of the monomer of resin, and oligomer, you may change in the range which does not have trouble in membrane formation. Furthermore, by adjusting the rate of a compounding ratio and thickness of a gel electrolyte, it becomes possible to change cell internal resistance and to change the short-circuit current of a cell, without changing an electrode surface, structure, etc., and can consider as a design safe also at the time of an external short circuit.

[0031] It has checked that it could prevent that a dendrite-like lithium penetrates a separator and an internal short circuit occurs from the above result by using the separator of the structure filled up with the detailed hole of the olefin system resin separator of the porosity thin film of this invention with the ion conductivity gel electrolyte.

[0032] In addition, although the coin mold cell was used in this example, the separator of this invention which unified the gel electrolyte has sufficient flexibility and sufficient thinness, and it is also possible to use for the cylindrical shape cell which wound the group of electrode. Moreover, it is possible to use

the thing except having used ultraviolet-rays hardening resin, the electrolytic solution, and positive active material by this example.

[0033]

[Effect of the Invention] The detailed hole of a separator was filled up with the ion conductivity gel electrolyte as mentioned above, and the dendrite-like lithium which deposits in a lithium negative electrode at the time of charge penetrated the separator, and it has prevented carrying out an internal short circuit. Moreover, it is also possible by controlling the rate of a compounding ratio of a gel electrolyte, thickness, etc. to become possible to control the internal resistance of a cell and to make a short-circuit current small.

[0034] Consequently, the lithium secondary battery which was excellent in the dependability and the safety which an internal short circuit does not generate in the charge-and-discharge cycle can be obtained.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Type section drawing of the separator of this invention

[Drawing 2] Type section drawing showing other examples of the separator of this invention

[Drawing 3] The sectional view of a coin mold lithium secondary battery

[Drawing 4] Charge-and-discharge
cycle-life property drawing of a cell

[Drawing 5] Drawing showing the
relation between the ratio of the organic
electrolytic solution of a gel electrolyte,
and ionic conductivity

[Description of Notations]

1 Polyethylene Film

2 Gel Electrolyte

3 Positive Electrode

4 Case

5 Separator

6 Negative Electrode

7 Obturation Plate

8 Gasket

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-220761

(43) 公開日 平成7年(1995)8月18日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 M 10/40
2/16

識別記号

Z
G
L
Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-217129

(22) 出願日 平成6年(1994)9月12日

(31) 優先権主張番号 特願平5-277829

(32) 優先日 平5(1993)10月7日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平5-306383

(32) 優先日 平5(1993)12月7日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 森垣 健一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 兜 紀子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 原口 和典

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

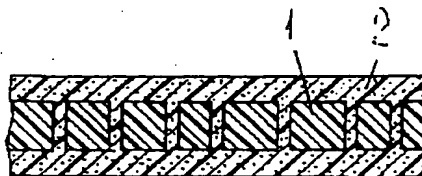
(54) 【発明の名称】 有機電解液リチウム二次電池およびそのセパレータの製造法

(57) 【要約】

【目的】 有機電解液を用いたリチウム二次電池において、負極に発生するデンドライト状のリチウムが、セパレータを貫通して電池が内部短絡状態になることを防ぐ。

【構成】 セパレータが多孔質樹脂薄膜とイオン伝導性ゲル電解質とを一体化したものである有機電解液リチウム二次電池。

1---セパレータ
2---ゲル電解質



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウムまたはリチウム合金を活物質とする負極と、金属酸化物を活物質とする正極と、有機電解液と、セパレータとを電池容器内に密閉したリチウム二次電池であって、前記セパレータが多孔質薄膜を骨格としたイオン伝導性物質である有機電解液リチウム二次電池。

【請求項2】リチウムまたはリチウム合金を活物質とする負極と、金属酸化物を活物質とする正極と、有機電解液と、オレフィン系多孔質樹脂製のセパレータとを電池容器内に密閉したリチウム二次電池であって、前記セパレータは、多孔質樹脂薄膜の孔の一部あるいは全部にイオン伝導性ゲル電解質が入り込んで多孔質樹脂薄膜とイオン伝導性ゲル電解質層とが一体化したものである有機電解液リチウム二次電池。

【請求項3】イオン伝導性ゲル電解質が、50～80重量%の有機電解液と20～50重量%の紫外線硬化樹脂とからなる請求項2記載の有機電解液リチウム二次電池。

【請求項4】リチウムまたはリチウム合金を活物質とする負極と、金属酸化物を活物質とする正極と、界面活性剤で処理した多孔質樹脂薄膜からなるセパレータ基材とリチウム塩を含むイオン伝導性ゲル電解質とを一体化させたセパレータと、有機電解液とを具備することを特徴とする有機電解液リチウム二次電池。

【請求項5】イオン伝導性ゲル電解質が、50～80重量%の有機電解液と20～50重量%の紫外線硬化樹脂とからなる請求項4記載の有機電解液リチウム二次電池。

【請求項6】リチウムまたはリチウム合金を活物質とする負極と、金属酸化物を活物質とする正極と、有機電解液と、オレフィン系多孔質樹脂製のセパレータとを電池容器内に密閉したリチウム二次電池であって、前記セパレータは、多孔質樹脂層とイオン伝導性ゲル電解質層との二層構造をもち、かつセパレータの負極と接する面がイオン伝導性ゲル電解質層からなる有機電解液リチウム二次電池。

【請求項7】イオン伝導性ゲル電解質が、50～80重量%の有機電解液と20～50重量%の紫外線硬化樹脂とからなる請求項6記載の有機電解液リチウム二次電池。

【請求項8】紫外線で重合可能な樹脂とリチウム塩を含む有機電解液との混合液を界面活性剤で処理した微孔性のセパレータ基材に含浸または塗布して、セパレータ基材の孔を前記混合液で充填する工程と、前記混合液との接触面をフッ素樹脂でコーティングしたガラス板を介して紫外線を照射して前記樹脂を硬化させることにより、セパレータ基材とイオン伝導性ゲル電解質とを一体化させる工程を含むことを特徴とする有機電解液リチウム二次電池用セパレータの製造法。

【請求項9】オレフィン系の多孔質樹脂製セパレータに、微量の酸素を含む雰囲気中でプラズマ照射を行ってセパレータの表面を酸化した後、有機電解液と紫外線硬化樹脂からなる溶液を塗布して薄膜層を形成し、ついで紫外線を照射することにより紫外線硬化樹脂を硬化して有機電解液ゲル層をセパレータと一体化するかまたはセパレータとの二層構造とする有機電解液リチウム二次電池用セパレータの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウムまたはリチウム合金を負極活物質とする有機電解液リチウム二次電池に関するものであり、詳しくは、この電池のセパレータに関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウムまたはリチウム合金を負極活物質とし、有機電解液を用いるリチウム二次電池は、水溶液系の二次電池に比べてエネルギー密度が高く、かつ低温特性が優れていることから注目を集めている。

【0003】しかしながら、充電によって負極上に析出する活性なリチウムが電解液である有機溶媒と反応することや、析出したリチウムがデンドライト状に成長し、溶媒と反応するために絶縁層が形成されて電子伝導性のないリチウムが生成する(R. Selim and Bro, J. Electrochem. Soc., 121, 1457 (1974)など)ことにより、リチウム負極の充放電効率が悪いという問題点がある。また、デンドライト状に成長したリチウムがセパレータを貫通して電池の内部短絡を発生するなどの問題点があり、実用的に十分なリチウム二次電池は得られていない。

【0004】デンドライト状のリチウムの発生は充電電流密度と相関があり、充電電流密度が大きいとデンドライト状のリチウムが発生しやすいことから、一般にリチウム二次電池では充電電流密度を小さくするために極板面積を大きくし、薄い極板とセパレータを渦巻き状に巻回して電池構成が行われている。しかし、極板表面が平滑でないことなどから反応の局在化が起こり、デンドライト状のリチウムが発生することがある。このようなリチウム負極に発生したデンドライト状のリチウムは、薄膜で多孔質なセパレータの微細な孔を貫通して内部短絡状態となる。そのため、電池の性能が損われるばかりでなく、最悪の場合には発熱、発火に至ることもある。

【0005】この問題を解決するために、極板の縁部からの短絡を防止する手段として、特開平3-129678号公報には正極の幅をリチウム負極の幅よりも広くし、かつ負極の縁部に対面する正極の縁部をその厚みと同じ厚みの絶縁性の部材で被覆することが提案されている。また、特開平4-51473号公報には正極の周囲を電解液に不溶性で、かつ電気絶縁性の物質でシールすることが開示されている。

【0006】しかしながら、上記の手法を用いることに

3

より、製造工程が複雑になること、活物質の充填容量が小さくなること、さらに正極板の周辺部の密着強度の改良が不十分であるため充放電サイクル中の正極合剤の脱落による内部短絡を防止できないことなどの問題点があり、いずれも十分な改良に至っていない。

【0007】さらに、特開平1-319250号公報には、正極合剤微粒子がセパレータを貫通することを防止するために、セパレータにポリアクリルアミドなどイオン透過性高分子を塗布することが開示されている。しかし、ポリアクリルアミドなどは有機電解液に溶解しやすく、高分子層が蜜に形成されれば高抵抗となり、電池特性に悪影響を与える。また、特開平2-162651号公報には極板群を巻回する構成の電池において、構成時の不良を低減することを目的として、極板上に固体高分子電解質フィルムを一体形成することが開示されている。しかし、固体高分子電解質フィルムの活物質であるリチウムやリチウム合金との反応性や機械的強度などの点で問題がある。米国特許5,281,491号公報に、物性の異なる多層のマイクロポラスフィルムをセパレータとして用いることが開示されているが、電池構成、工程上で複雑となる。

【0008】一方、ポリマー電解質では、例えば特開平2-291673号公報などに記載されているように、可塑剤として有機電解液を含有させたゲル状の電解質とすることにより、イオン伝導性を飛躍的に改良できるようになっている。

【0009】またポリマー電解質の機械的強度を補強するために、ポリマー電解質とセパレータを複合化することも知られている。(例えば、特開平4-36959号公報、公表特許公報平5-500880号公報など)しかしながら、ポリマー電解質を用いた場合は、正・負極とポリマー電解質の界面が十分に接合しない、特に充放電により、正・負極極板の膨張収縮が発生する場合に、界面に「すき間」が生じるため、円滑な充放電反応が進行しないという問題がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】このように上記の手法にも様々な問題点を有しており、デンドライトにより内部短絡状態となることは防止できるが、イオン伝導性ゲル電解質層単独で用いることは機械的強度が弱く、また信頼性や低温でのイオン伝導性も不十分である点などから、実用化には至っていない。

【0011】本発明はこのような問題点を解決するもので、リチウム負極に発生するデンドライト状のリチウムが、セパレータを貫通して電池が内部短絡状態となることを防ぎ、安全で、信頼性の高い二次電池を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】これらの課題を解決するために本発明の有機電解液リチウム二次電池は、リチウ

(3)

4

ムまたはリチウム合金を活物質とする負極と、金属酸化物を活物質とする正極と、有機電解液と、セパレータとを電池容器内に密閉した電池において、セパレータに多孔質薄膜を骨格としたイオン伝導性物質を用いたものであり、とくにオレフィン系多孔質樹脂膜とイオン伝導性ゲル電解質とを一体化したものである。セパレータは多孔質樹脂層とイオン伝導性ゲル電解質層の二層構造で、セパレータの負極と接する面をイオン伝導性ゲル電解質層とするものであっても良い。

10 【0013】また、界面活性剤で処理して親水性を有するセパレータ基材のマイクロポラスな孔をイオン伝導性ゲル電解質で埋め一体化されたものであっても良い。

【0014】また、本発明のセパレータの製造法は、紫外線で重合可能な樹脂とリチウム塩を含む有機電解液との混合液を界面活性剤で処理したセパレータ基材に含浸または塗布して、セパレータ基材の孔を前記混合液で充填する工程と、前記混合液との接触面をフッ素樹脂でコーティングしたガラス板を介して紫外線を照射して前記樹脂を硬化させることにより、セパレータ基材とイオン伝導性ゲル固体電解質とを一体化させる工程を含むことを特徴とする。

20 【0015】ゲル化のための樹脂材料としては、有機電解液に膨張あるいは溶解しにくいポリエチレンオキサイド骨格、ポリオレフィン骨格の末端にアクリレート基を有する構造のものが望ましい。紫外線で重合可能なモノマーとオリゴマー、光重合開始剤および有機電解液とを混合した溶液を界面活性剤で処理した親水性セパレータ基材に均一に含浸または塗布し、紫外線を照射して樹脂を重合、硬化させることにより、セパレータ基材とイオン伝導性ゲル電解質層とが一体化した薄型セパレータを得ることができる。

30 【0016】紫外線硬化樹脂により100 μ m以下の薄い層を形成するには、重合禁止剤として作用する酸素の影響を除去することと、ポリエチレンなどの熱可塑性樹脂製のセパレータ基材の孔が、紫外線照射時の熱により変形し、閉塞されないように熱的影響を除去することが重要である。そのために、液との接触面をフッ素樹脂でコーティングしたガラス板を介して紫外線を照射し樹脂を硬化させるのがよい。

40 【0017】界面活性剤で処理しない疎水性セパレータ基材を使用した場合、セパレータ基材がイオン伝導性ゲル電解質溶液をはじくため孔に十分に含浸させることができないが、界面活性剤で処理した濡れ性のよい親水性セパレータ基材を使用した場合には、イオン伝導性ゲル電解質溶液がセパレータ基材の孔に入り込んで、孔を完全に充填し、さらにセパレータ基材の両面を覆うことができる。

【0018】

50 【作用】セパレータ基材の微細な孔がイオン伝導性ゲル電解質により充填され、一体化した薄型セパレータを使

5

用することにより、リチウムデンドライトがセパレータの孔を貫通して正極に達することによる内部短絡を防ぐことができるため、安全性と信頼性に優れたリチウム二次電池を提供することが可能となる。

【0019】

【実施例】以下、本発明の実施例について、図を参照しながら説明する。

【0020】セパレータ基材として、孔径0.27 μ m、空孔率60%、厚さ20~22 μ mの微孔性ポリエチレンフィルム（セルガード、K878）を用いた。

【0021】一方、イオン伝導性ゲル電解質層は、有機電解液と紫外線硬化樹脂とを重量比80:20で混合したものを用いる。有機電解液は、プロピレンカーボネイトとエチレンカーボネイトとを体積比50:50の割合で混合した混合溶媒に、電解質として過塩素酸リチウム LiClO_4 を1モル/ dm^3 溶解したものである。紫外線硬化樹脂は、脂肪族ポリエーテル系のオリゴマーと、ポリエチレンオキシドを骨格とし両端にアクリレート基を有するモノマーとを重量比50:50の割合で混合し、さらに光重合開始剤を1.0wt%添加したものである。そして、上記のポリエチレンフィルムをノニオン系界面活性剤のポリエチレングリコールアルキルエーテルで処理して十分親水性を付与した後、このフィルムに前記の混合液を2.5 $\mu\text{l}/\text{cm}^2$ となるように塗布、含浸させた。次に、紫外線を照射させイオン伝導性ゲル電解質層を形成させるが、薄い紫外線硬化樹脂皮膜を形成する際には、酸素が重合禁止剤として作用する。また、紫外線照射による熱によってフィルムが変形し孔がつぶれる等の問題点がある。そこで、含浸させたフィルムに、離型性を改良するために液との接触面をフッ素樹脂でコーティングしたガラス板を密着させて酸素と熱の影響を防いだうえで紫外線を照射した。このようにして図1に示すようにポリエチレンフィルム1の両面にイオン伝導性ゲル電解質2を一体化させた。

【0022】そして、ポリエチレンフィルムと、その孔を塞いだイオン伝導性電解質層とからなる厚さ40 μ mのセパレータを作成した。このセパレータをaとする。

【0023】また、セパレータ基材として、ポリプロピレン製の厚み25 μ m、長径0.125 μ m、短径0.05 μ mの楕円孔を有する空孔率38%の微多孔膜セパレータ（セルガード、2400）を用いる。これをプラズマ照射装置（日本真空製、EP4759）を用いて真空度200 Pa以下の空気雰囲気下で5分間処理することにより、セパレータを酸化し、親液性を改良した。そして、セパレータaと同様にこのセパレータ基材と前記イオン伝導性ゲル電解質とを一体化させ、厚さ45 μ mのセパレータを作成した。このセパレータをbとする。

【0024】また、セパレータ基材として、ポリエチレン製の厚み25 μ m、最大孔径0.03 μ m、空孔率38%の微多孔膜セパレータ（東燃化学製）を用い、セパ

(4)

6

レータbと同様の方法でプラズマ照射処理することによりセパレータ表面を酸化し、親液性を改良した。そして、図2に示すようにセパレータの片面にのみゲル電解質層を設けて紫外線硬化処理を行い、セパレータとイオン伝導性ゲル電解質との二層構造を形成した。このゲル電解質層を形成したセパレータの厚みは約30 μ mであった。このセパレータをcとする。

【0025】次に比較例として、微孔性ポリエチレンのみを用いたセパレータをdとする。次に、上記本発明によるセパレータa、b、c、比較例のセパレータdをそれぞれ用いて図3のようなコイン型リチウム二次電池A、B、CおよびDを構成して性能を比較した。

【0026】図3において、3は正極であり、400℃で焼成した正極活物質の二酸化マンガんと導電材のカーボンとバインダーのポリテトラフルオロエチレン樹脂を重量比90:5:5の割合で混合し、直径14.2mmの円板に成型したものである。4はステンレス鋼製ケース、5はセパレータである。6は負極活物質の金属リチウム、7はステンレス鋼製封口板、8はポリプロピレン製ガスケットである。電解液はプロピレンカーボネイトと1,2-ジメトキシエタンとを体積比50:50の割合で混合した混合溶媒に過塩素酸リチウムを1モル/ dm^3 溶解したものである。

【0027】上記の電池A、B、C、およびDについて、充電電流1.8mA、電気量5.4mAhの定電流・定電気量充放電試験（上限電圧3.8V、下限電圧2.0V）を行ない、その結果を図4に示した。

【0028】本発明の電池A、B、Cはいずれも、比較例の電池Dよりも充放電サイクル特性が良いことが分かる。特に、界面活性剤で処理した濡れ性の良い親液性のセパレータ基材を使用することにより、セパレータ基材の孔をイオン伝導性ゲル電解質で完全に、また均一に埋めることができたため、デンドライトがセパレータの孔を貫通することによる内部微少短絡を防ぐことができ、電池Aのサイクル特性が最も良くなったと考えられる。

【0029】また、電池B、Cにおいても、電池Dよりサイクル特性が大きく改良されていることから、プラズマ照射によってセパレータ基材の孔をイオン伝導性ゲル電解質で充填することにより、内部微少短絡による電池の劣化を防ぐことができた。

【0030】次に、本実施例に用いたゲル電解質の有機電解液と紫外線硬化樹脂との配合比率を変化させ、25℃でのイオン伝導度を測定した結果を図5に示した。ただし、有機電解液比率85重量%以上では十分にゲル電解質の硬化はできなかった。図からも解るように、ゲル電解質のイオン伝導度は電解液比率に支配されており、電解液比率が低下すると伝導度は急激に低下することから、電解液比率は50重量%以上が望ましく、かつ機械的強度を有するゲル電解質としては80重量%以下が望ましい。また、樹脂のモノマーとオリゴマーの混合比率

(5)

により粘性が左右されるが、成膜に支障のない範囲で変えてもよい。さらに、ゲル電解質の配合比率と厚みを調整することにより、電池内部抵抗を変化させ、電極表面、構造などを変えずに電池の短絡電流を変化させることが可能となり、外部短絡時にも安全な設計とすることができる。

【0031】以上の結果から、本発明の多孔質薄膜のオレフィン系樹脂セパレータの微細な孔をイオン伝導性ゲル電解質により充填した構造のセパレータを用いることにより、デンドライト状のリチウムがセパレータを貫通し内部短絡が発生することを防止できることが確認できた。

【0032】なお、本実施例ではコイン型電池を用いたが、ゲル電解質を一体化した本発明のセパレータは十分な柔軟性と薄さを有しており、極板群を巻回した円筒形電池に用いることも可能である。また、紫外線硬化樹脂、電解液、正極活物質とも本実施例で用いた以外のものを用いることが可能である。

【0033】

【発明の効果】以上のようにセパレータの微細な孔をイオン伝導性ゲル電解質で充填し、充電時にリチウム負極に析出するデンドライト状のリチウムがセパレータを貫通し内部短絡することが防止できた。また、ゲル電解質

の配合比率、厚みなどを制御することにより、電池の内部抵抗を制御することが可能となり、短絡電流を小さくすることも可能である。

【0034】この結果、充放電サイクル中に内部短絡が発生しない、信頼性および安全性の優れたリチウム二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のセパレータの模式断面図

【図2】本発明のセパレータの他の例を示す模式断面図

【図3】コイン型リチウム二次電池の断面図

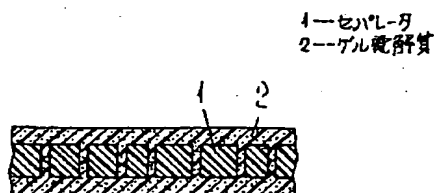
【図4】電池の充放電サイクル寿命特性図

【図5】ゲル電解質の有機電解液の比率とイオン伝導度との関係を示す図

【符号の説明】

- 1 ポリエチレンフィルム
- 2 ゲル電解質
- 3 正極
- 4 ケース
- 5 セパレータ
- 6 負極
- 7 封口板
- 8 ガasket

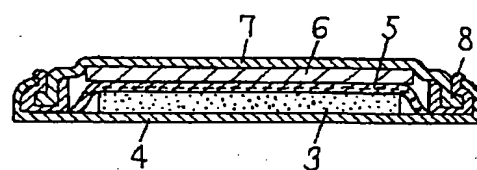
【図1】



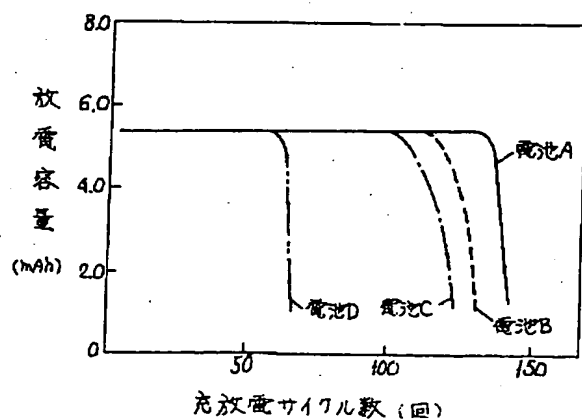
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

